

**POLYPROPYLENE COMPOSITION**

Patent Number: JP9268241  
Publication date: 1997-10-14  
Inventor(s): HASHIMOTO MIKIO; IMUDA JUNICHI; TANIZAKI  
Applicant(s): MITSUI PETROCHEM IND LTD  
Requested Patent: ☐ JP9268241  
Application: JP19960078814 19960401  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08L23/10; C08L23/14  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a polypropylene composition excellent in both transparency and flexibility.  
**SOLUTION:** This polypropylene composition comprises (A) 40-95wt.% of polypropylene and (B) 5-60wt.% of a propylene-based elastomer (1) containing (a) 50-90 mole % of a polypropylene-derived unit, (b) 5-40 mole % of 1-butene- derived unit and (c) 5-40 mole % of an ethylene-derived unit, having (2) 0.1-12dl/g intrinsic viscosity measured at 135 deg.C in decalin and (3)  $\leq 3$  molecular weight distribution (Mw/Mn) obtained by gel permeation chromatography(GPC). The polypropylene-based elastomer (B) can be produced by using a metallocene compound.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-268241

(43) 公開日 平成9年(1997)10月14日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/10	L C D		C 0 8 L 23/10	L C D
23/14			23/14	
// C 0 8 F 4/642	M F G		C 0 8 F 4/642	M F G
210/06	M J H		210/06	M J H

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平8-78814	(71) 出願人	000005887 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成8年(1996)4月1日	(72) 発明者	橋 本 幹 夫 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
		(72) 発明者	伊牟田 淳 一 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
		(72) 発明者	谷 崎 達 也 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 鈴木 俊一郎

(54) 【発明の名称】 ポリプロピレン組成物

(57) 【要約】

【課題】透明性に優れるとともに柔軟性に優れたポリプロピレン組成物を提供する。

【解決手段】(A) ポリプロピレン; 40~95重量%と、(B) (1) (a) プロピレンから導かれる単位を50~90モル%の量で、(b) 1-ブテンから導かれる単位を5~40モル%の量で、(c) エチレンから導かれる単位を5~40モル%の量で含有し、かつ1-ブテンから導かれる単位(b) の量はエチレンから導かれる単位(a) の量よりも多く、(2) 135℃デカリン中で測定される極限粘度が0.1~1.2dl/gであり、(3) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求められる分子量分布(Mw/Mn)が3以下である、プロピレン系エラストマー; 5~60重量%とからなるポリプロピレン組成物。プロピレン系エラストマー(B)は、メタロセン化合物を用いて製造することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) ポリプロピレン；40～95重量％と、

(B) (1) (a) プロピレンから導かれる単位を50～90モル％の量で、(b) 1-ブテンから導かれる単位を5～40モル％の量で、(c) エチレンから導かれる単位を5～40モル％の量で含有し、かつ1-ブテンから導かれる単位(b)の量はエチレンから導かれる単位(a)の量よりも多く、

(2) 135℃デカリン中で測定される極限粘度が0.1～1.2dl/gであり、

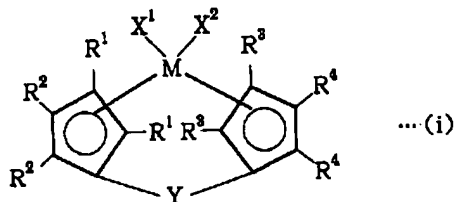
(3) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求められる分子量分布(Mw/Mn)が3以下である、プロピレン系エラストマー；5～60重量％とからなることを特徴とするポリプロピレン組成物。

【請求項2】前記のポリプロピレン(A)が、ホモポリプロピレンまたはプロピレン以外のオレフィンから導かれる単位を8モル％以下の量で含有するプロピレンと他のオレフィンとのランダム共重合体であることを特徴とする請求項1に記載のポリプロピレン組成物。

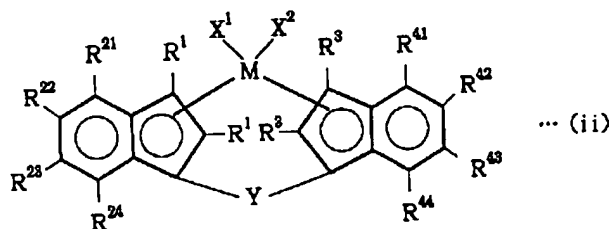
【請求項3】前記のプロピレン系エラストマー(B)は、

[I] 下記一般式(i)で示される遷移金属化合物；

【化1】



〔式中、Mは、周期律表第IV～VI B族の遷移金属原子で



(式中、M、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>およびYは、式(i)の定義と同様であり、R<sup>21</sup>～R<sup>24</sup>およびR<sup>41</sup>～R<sup>44</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアリール基であり、このアルキル基またはアリール基は、ハロゲンまたは有機シリル基で置換されていてもよい。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の技術分野】本発明は、柔軟性に優れるとともに、透明性にも優れたポリプロピレン組成物に関する。

## 【0002】

【発明の技術的背景】従来よりポリプロピレンは、剛性、耐熱性、透明性などに優れた熱可塑性成形材料とし

あり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であり、また互いに隣接する基の一部が結合してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基であり、Yは、炭素数1～20の2価の炭化水素基、炭素数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-NR<sup>7</sup>-、-P(R<sup>7</sup>)-、-P(O)(R<sup>7</sup>)-、-BR<sup>7</sup>-または-A1R<sup>7</sup>-である。(ただしR<sup>7</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基である。))と、

〔II〕この遷移金属化合物〔I〕を活性化させる化合物であって、かつ(II-1)有機アルミニウム化合物、(II-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(II-3)前記遷移金属化合物〔I〕と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とを含むオレフィン重合用触媒の存在下に、プロピレンと1-ブテンとエチレンとを共重合させることにより得られるポリプロピレン系エラストマーであることを特徴とする請求項1に記載のポリプロピレン組成物。

【請求項4】請求項3に記載の〔I〕遷移金属化合物が、下記式(ii)で示されることを特徴とする請求項1に記載のポリプロピレン組成物；

【化2】

て広く利用されている。このポリプロピレンは、柔軟性および耐衝撃性には劣るので、通常ポリプロピレンに軟質ゴム成分を配合している。

【0003】このようにポリプロピレンに軟質ゴム成分を配合すると、柔軟性および耐衝撃性が改善されたポリプロピレン組成物が得られるが、一方透明性が低下してしまうという問題点があった。

【0004】このため透明性に優れるとともに柔軟性および耐衝撃性にも優れたポリプロピレン組成物の出現が望まれていた。本発明者らはこのような従来技術に鑑みてポリプロピレンとゴム成分とからなるポリプロピレン組成物について検討したところ、ポリプロピレンと特定

のプロピレンと1-ブテンとエチレンとの共重合体であるプロピレン系エラストマーとから形成されるポリプロピレン組成物はこのような特性を示すことを見出した。そしてこのようなプロピレン系エラストマーは、特定のメタロセン化合物触媒成分を用いて製造することができることを見出して本発明を完成するに至った。

【0005】

【発明の目的】本発明は、透明性に優れるとともに柔軟性にも優れたポリプロピレン組成物を提供することを目的としている。

【0006】

【発明の概要】本発明に係るポリプロピレン組成物は、  
(A) ポリプロピレン；40～95重量%と、  
(B) (1) (a) プロピレンから導かれる単位を50～90モル%の量で、(b) 1-ブテンから導かれる単位を5～40モル%の量で、(c) エチレンから導かれる単位を5～40モル%の量で含有し、かつ1-ブテンから導かれる単位(b)の量はエチレンから導かれる単位(a)の量よりも多く、  
(2) 135℃デカリン中で測定される極限粘度が0.1～1.2dl/gであり、  
(3) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求められる分子量分布(Mw/Mn)が3以下である、プロピレン系エラストマー；5～60重量%とからなることを特徴としている。

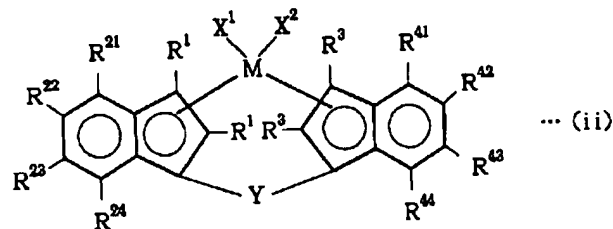
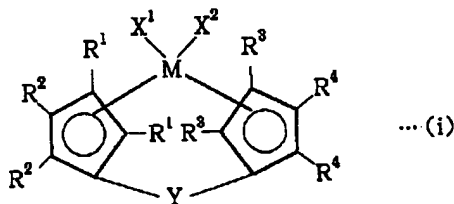
【0007】上記のポリプロピレン(A)としては、ホモポリプロピレンまたはプロピレン以外のオレフィンから導かれる単位を8モル%以下の量で含有するプロピレンと他のオレフィンとのランダム共重合体が好ましい。

【0008】また本発明で用いられるプロピレン系エラストマー(B)は、

【I】下記一般式(i)で示される遷移金属化合物；

【0009】

【化3】



【0013】(式中、M、R¹、R³、X¹、X² およびYは、式(i)の定義と同様であり、R²¹～R²⁴およびR⁴¹～R⁴⁴は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基ま

【0010】〔式中、Mは、周期律表第IV～VIB族の遷移金属原子であり、R¹、R²、R³ およびR⁴ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であり、また互いに隣接する基の一部が結合してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、X¹ およびX² は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基であり、Yは、炭素数1～20の2価の炭化水素基、炭素数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NR⁷-、-P(R⁷)-、-P(O)(R⁷)-、-BR⁷-または-AIR⁷-である。(ただしR⁷は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基である。)〕と、

【II】この遷移金属化合物【I】を活性化させる化合物であって、かつ(II-1)有機アルミニウム化合物、(II-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(II-3)前記遷移金属化合物【I】と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とを含むオレフィン重合用触媒の存在下に、プロピレンと1-ブテンとエチレンとを共重合させることにより得られる。

【0011】本発明では、上記のような遷移金属化合物【I】は、好ましくは下記式(ii)で示される。

【0012】

【化4】

たはアリール基であり、このアルキル基またはアリール基は、ハロゲンまたは有機シリル基で置換されていてもよい。)。)

## 【0014】

【発明の具体的説明】以下本発明に係るポリプロピレン組成物について具体的に説明する。なお本発明において、「重合」という語は単独重合だけでなく共重合をも包含した意味で用いられることがあり、「重合体」という語は単独重合体だけでなく共重合体をも包含した意味で用いられることがある。本発明に係るポリプロピレン組成物は、(A)ポリプロピレンと、(B)プロピレン系エラストマーとから形成される。これら各成分について説明する。

## 【0015】(A)ポリプロピレン

本発明では、ポリプロピレンとして従来公知のポリプロピレンが広く用いられる。このポリプロピレンは、ホモポリプロピレンであってもあるいはプロピレンと8モル%以下の量のプロピレン以外のオレフィンとから導かれる単位を含むプロピレンランダム共重合体であってもよい。

【0016】プロピレンランダム共重合体を形成する他のオレフィンとしては、具体的に、プロピレン以外の炭素数2~20の $\alpha$ -オレフィンが挙げられ、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-ヘキサデセン、4-メチル-1-ペンテンなどが挙げられる。

【0017】本発明で用いられるポリプロピレンは、従来公知の固体状チタン触媒成分あるいはメタロセン化合物触媒成分を用いて、公知の方法により製造することができる。

【0018】本発明で用いられるポリプロピレンは、結晶化度が40%以上好ましくは50%以上であり、融点( $T_m$ )が100~165℃であることが好ましい。このような融点のポリプロピレンのうちでも、ポリプロピレン組成物を形成する際には、後述するプロピレン系エラストマーの融点よりも高い融点のポリプロピレンを用いることが望ましい。

【0019】またこのポリプロピレンは、ASTM D 1238に準拠して測定されるメルトフローレートMFR(230℃、2.16kg荷重下)が、通常0.1~300g/10分好ましくは1~50g/10分である。

## 【0020】(B)プロピレン系エラストマー

本発明では、特定のプロピレン系エラストマーが用いられる。

(1) 本発明に係るプロピレン系エラストマーは、プロピレンと1-ブテンとエチレンとのランダム共重合体であって、(a) プロピレンから導かれる単位を50~90モル

%好ましくは60~85モル%より好ましくは60~85モル%の量で、(b) 1-ブテンから導かれる単位を5~40モル%好ましくは7~40モル%より好ましくは10~35モル%の量で、(c) エチレンから導かれる単位を5~40モル%好ましくは5~30モル%より好ましくは5~20モル%の量で含有し、かつ1-ブテンから導かれる単位を、エチレンから導かれる単位よりも多く含有している。

【0021】このプロピレン系エラストマーは、プロピレン、1-ブテンおよびエチレン以外のオレフィンから導かれる単位を少量たとえば10モル%以下の量で含んでもよい。

【0022】(2) 極限粘度 $[\eta]$ 

本発明で用いられるプロピレン系エラストマーの極限粘度 $[\eta]$ (135℃、デカリン中で測定)は、0.1~1.2dl/g好ましくは0.5~1.2dl/gより好ましくは1~1.2dl/gである。

## 【0023】(3) 分子量分布

本発明で用いられるプロピレン系エラストマーの分子量分布( $M_w/M_n$ )は、3以下であり好ましくは2.0~3.0より好ましくは2.0~2.5である。

【0024】この分子量分布、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーGPCにより求めることができる。上記のような本発明に係るプロピレン系エラストマーは、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルから求められる全プロピレン単位中のプロピレンモノマーの2,1-挿入に基づく位置不規則単位を、0.05%以上好ましくは0.05~0.4%以上より好ましくは0.05~0.3%の割合で含有しているてもよい。

【0025】また本発明に係るプロピレン系エラストマーは、プロピレンモノマーの1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合は、0.05%以下であることが好ましい。重合時にプロピレンモノマーは、1,2-挿入(メチレン側が触媒と結合する)するが、稀に2,1-挿入あるいは1,3-挿入することがある。2,1-挿入あるいは1,3-挿入したモノマーは、ポリマー中で位置不規則単位を形成する。

【0026】全プロピレン単位中のプロピレンモノマーの2,1-挿入の割合は、 $^{13}\text{C}$ -NMRを利用して、Polymer, 30(1989)1350を参考にして下記の式から求めることができる。

## 【0027】

## 【数1】

$$\text{2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合} = \frac{\{0.25 I_{\alpha\beta} (\text{構造(ii)}) + 0.5 I_{\alpha\delta} (\text{構造(iii)})\} \times 100}{I_{\alpha\alpha} + I_{\alpha\beta} (\text{構造(iii)}) + 0.5(I_{\alpha\gamma} + I_{\alpha\delta} (\text{構造(ii)}) + I_{\alpha\delta})}$$

【0028】ここでピークの命名は、Carmanらの方法(Rubber Chem. Technol., 44(1971), 781)に従った。また、 $I_{\alpha\beta}$ などは、 $\alpha\beta$ ピークなどのピーク面積を示

す。なおピークが重なることなどにより、 $I_{\alpha\beta}$ などの面積が直接スペクトルより求めることが困難な場合は、対応する面積を有する炭素ピークで代用することができ

る。

【0029】プロピレンの1,3-挿入に基づく3連鎖量は、 $\beta$ ピーク(27.4ppm 付近で共鳴)の面積の1/2を全メチルピークと $\beta$ ピークの1/2の和で除して100を乗ずることにより、その割合を%表示で求めることができる。

【0030】上記のような本発明で用いられるプロピレン系エラストマー(B)は、

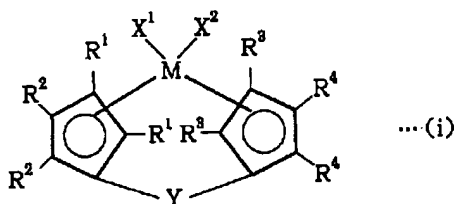
[I] 後述するような特定の遷移金属化合物と、

[II] この遷移金属化合物[I]を活性化させる化合物であって、かつ(II-1)有機アルミニウム化合物、(II-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(II-3)前記遷移金属化合物[I]と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とを含むオレフィン重合用触媒の存在下に、プロピレンと1-ブテンとエチレンとを共重合させることにより得られる。

【0031】以下本発明で用いられるオレフィン重合用触媒について説明する。本発明で用いられる遷移金属化合物[I]は、下記一般式(i)で示される。

【0032】

【化5】



【0033】式中、Mは周期律表第IV～VI B族の遷移金属であり、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステンであり、好ましくはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムであり、特に好ましくはジルコニウムである。

【0034】置換基 $R^1 \sim R^4$

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい炭素数1～20の炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であり、また互いに隣接する基の一部が結合してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよい。なおそれぞれ2個ずつ表示された $R^1 \sim R^4$  は、これらが結合して環を形成する際には同一記号同士の組み合わせで結合することが好ましいことを示しており、たとえば $R^1$  と  $R^1$  とで結合して環を形成することが好ましいことを示している。

【0035】具体的に、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭素数1～20の炭化水素基としては、たとえばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、ネオペンチル、n-ヘ

キシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのアルキル基、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、 $\alpha$ -または $\beta$ -ナフチル、メチルナフチル、アントラセニル、フェナントリル、ベンジルフェニル、ビレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニルなどのアリール基が挙げられる。

【0036】これらの炭化水素基が結合して形成する環としてはベンゼン環、ナフタレン環、アセナフテン環、インデン環などの縮環基、ベンゼン環、ナフタレン環、アセナフテン環、インデン環などの縮環基上の水素原子がメチル、エチル、プロピル、ブチルなどのアルキル基で置換された基が挙げられる。

【0037】またこれらの炭化水素基は、ハロゲンで置換されていてもよい。ケイ素含有基としては、メチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル、ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル、トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル、トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基、トリメチルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

【0038】酸素含有基としては、ヒドロキシ基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリロキシ基、フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げられる。

【0039】イオウ含有基としては、前記含酸素化合物の酸素がイオウに置換した置換基、およびメチルスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、フェニルスルホネート、ベンジルスルホネート、p-トルエンスルホネート、トリメチルベンゼンスルホネート、トリイソブチルベンゼンスルホネート、p-クロルベンゼンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネートなどのスルホネート基、メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンゼンスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられる。

【0040】窒素含有基としては、アミノ基、メチルア

ミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられる。

【0041】リン含有基としては、ジメチルフォスフィノ、ジフェニルフォスフィノなどが挙げられる。

#### X<sup>1</sup> および X<sup>2</sup>

X<sup>1</sup> および X<sup>2</sup> は、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい炭素数1~20の炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基である。これらの原子または基としては、具体的には、R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> で示したような原子または基と同様のものが挙げられる。

#### 【0042】Y

Yは、ハロゲンで置換されていてもよい炭素数1~20の2価の炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-NR<sup>7</sup>-、-P(R<sup>7</sup>)-、-P(O)(R<sup>7</sup>)-、-BR<sup>7</sup>-または-A1R<sup>7</sup>-である。(ただし、R<sup>7</sup> は水素原子、上記と同様のハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい炭素数1~20の炭化水素基である。)

具体的には、炭素数1~20の2価の炭化水素基としては、メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレンなどのアルキレン基、ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレンなどのアリールアルキレン基などが挙げられる。またクロロメチレンなどの上記炭素数1~20の2価の炭化水素基をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基などが挙げられる。

【0043】2価のケイ素含有基としては、メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(n-プ

ロピル)シリレン、ジ(i-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシル)シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(p-トリル)シリレン、ジ(p-クロロフェニル)シリレンなどのアルキルシリレン、アルキルアリールシリレン、アリールシリレン基、テトラメチル-1,2-ジシリル、テトラフェニル-1,2-ジシリルなどのアルキルジシリル、アルキルアリールジシリル、アリールジシリル基などが挙げられる。

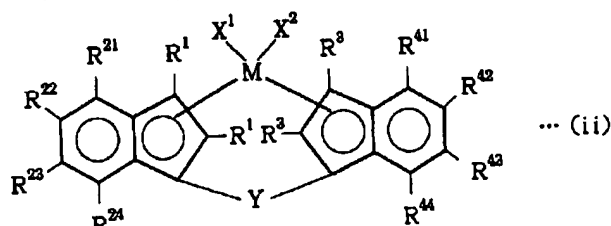
【0044】2価のゲルマニウム含有基としては、上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した化合物が挙げられる。このような式(i)で示される化合物の具体例を示す。

【0045】ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(n-プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(t-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ネオペンチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(1-シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(3-メチルシクロペンタジエニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)}ジルコニウムジクロリドなど。

【0046】本発明では、このような式(i)で示される遷移金属化合物のうちでも、下記式(ii)で示される化合物が好ましく用いられる。

#### 【0047】

#### 【化6】



【0048】(式中、M、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup> および Y は、式(i)の定義と同様であり、R<sup>21</sup>~R<sup>24</sup> および R<sup>41</sup>~R<sup>44</sup> は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアリール基であり、このアルキル基またはアリール基は、ハロゲンまたは有機シリル基で置換されていてもよい。)

【0049】このような式(ii)で示される化合物の具体例を示す。rac-エチレン-ビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス(1-インデニル)

ル)ジルコニウムジプロミド、rac-エチレン-ビス(1-インデニル)ジメチルジルコニウム、rac-エチレン-ビス(1-インデニル)ジフェニルジルコニウム、rac-エチレン-ビス(1-インデニル)メチルジルコニウムモノクロリド、rac-エチレン-ビス(1-インデニル)ジルコニウムビス(メタンスルホナト)、rac-エチレン-ビス(1-インデニル)ジルコニウムビス(p-トルエンスルホナト)、rac-エチレン-ビス(1-インデニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、rac-エチレ

[illegible]

リレンビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレンビス {1- (2,7-ジメチル-4-エチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (p-トリル) シリレンビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (p-クロロフェニル) シリレンビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス {1- (2-メチル-4-i-プロピル-7-エチルインデニル) } ジルコニウムジブromid

rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピル-1-インデニル) } ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピル-1-インデニル) } ジルコニウムメチルクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピル-1-インデニル) } ジルコニウム-ビス {1- (トリフルオロメタンスルホナト) }、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピル-1-インデニル) } ジルコニウム-ビス {1- (p-フェニルスルフィナト) }、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-フェニル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (1,2-ジヒドロアセナフチロ [4,5-b] シクロペンタジエンル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (ベンゾ [e] インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4- ( $\alpha$ -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4- ( $\beta$ -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(1-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(2-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(p-フルオロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(ペンタフルオロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(p-クロロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(m-クロロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(o-クロロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(n-クロロフェニル) インデニル) }



ニウムジ(トリフルオロアセテート)、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}、ジルコニウムモノクロリド(n-ブトキシド)、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}、ジルコニウムジクロリド(n-ブトキシド)、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}、ジルコニウムモノクロリド(フェノキシド)、rac-メチレン-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}、ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}、ジルコニウムジクロリド、rac-ジ-(i-プロピル)シリレン-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}、ジルコニウムジクロリド、rac-ジ-(n-ブチル)シリレン-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}、ジルコニウムジクロリド、rac-ジシクロヘキシルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}、ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}、ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}、ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-トリル)シリレン-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}、ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-クロロフェニル)シリレン-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}、ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミレン-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}、ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルスタニレン-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}、ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-エチル-4-フェニルインデニル)}、ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-エチル-4-( $\alpha$ -ナフチル)インデニル)}、ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-エチル-4-( $\beta$ -ナフチル)インデニル)}、ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-エチル-4-(2-メチル-1-ナフチル)インデニル)}、ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-エチル-4-(5-アセナフチル)インデニル)}、ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-エチル-4-(9-アントラセニル)インデニル)}、ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-エチル-4-(9-フェナントリル)インデニル)}、ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-エチル-4-(o-メチルフェニル)インデニル)}、ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-エチル-4-(m-メチルフェニル)インデニル)}、ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-エチル-4-(p-メチルフェニル)インデニル)}、ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-エチル-4-(2,3-ジメチルフェニル)インデニル)}、ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-エチル-4-

ウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-i-  
 -プロピル-4- (5-アセナフチル) インデニル) } ジルコ  
 ニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-  
 -i-プロピル-4- (9-アントラセニル) インデニル) } ジル  
 コニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-  
 - (2-i-プロピル-4- (9-フェナントリル) インデニ  
 ル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン  
 -ビス {1- (2-s-ブチル-4-フェニルインデニル) } ジル  
 コニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-  
 (2-s-ブチル-4- ( $\alpha$ -ナフチル) インデニル) } ジルコ  
 ニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-  
 -s-ブチル-4- ( $\beta$ -ナフチル) インデニル) } ジルコニ  
 ウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-s-  
 -ブチル-4- (8-メチル-9-ナフチル) インデニル) } ジル  
 コニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-  
 (2-s-ブチル-4- (5-アセナフチル) インデニル) } ジル  
 コニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-  
 (2-s-ブチル-4- (9-アントラセニル) インデニル) } ジル  
 コニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス  
 {1- (2-s-ブチル-4- (9-フェナントリル) インデニ  
 ル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン  
 -ビス {1- (2-n-ペンチル-4-フェニルインデニル) } ジル  
 コニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-  
 (2-n-ペンチル-4- ( $\alpha$ -ナフチル) インデニル) } ジル  
 コニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-  
 (2-n-ブチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウム  
 ジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-ブ  
 チル-4- ( $\alpha$ -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジ  
 クロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-ブチ  
 ル-4- ( $\beta$ -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジク  
 ロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-ブチル-  
 4- (2-メチル-1-ナフチル) インデニル) } ジルコニウ  
 ムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-  
 ブチル-4- (5-アセナフチル) インデニル) } ジルコニ  
 ウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-  
 -ブチル-4- (9-アントラセニル) インデニル) } ジルコ  
 ニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-  
 -n-ブチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジル  
 コニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-  
 (2-i-ブチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウム  
 ジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-i-ブ  
 チル-4- ( $\alpha$ -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジ  
 クロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-i-ブチ  
 ル-4- ( $\beta$ -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジク  
 ロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-i-ブチル-  
 4- (2-メチル-1-ナフチル) インデニル) } ジルコニ  
 ウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-i-  
 -ブチル-4- (5-アセナフチル) インデニル) } ジルコニ  
 ウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-i-  
 -ブチル-4- (9-アントラセニル) インデニル) } ジルコ

ニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-*i*-ブチル-4-(9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-ネオペンチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-ネオペンチル-4-( $\alpha$ -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-*n*-ヘキシル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-*n*-ヘキシル-4-( $\alpha$ -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-( $\alpha$ -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-( $\alpha$ -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(4-ビフェリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチレン-ビス {1-(2-エチル-4-( $\alpha$ -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1-(2-エチル-4-( $\alpha$ -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1-(2-*n*-プロピル-4-( $\alpha$ -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミレン-ビス {1-(2-エチル-4-( $\alpha$ -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミレン-ビス {1-(2-*n*-プロピル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルスタニレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルスタニレン-ビス {1-(2-エチル-4-( $\alpha$ -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルスタニレン-ビス {1-(2-*n*-エチル-4-(9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルスタニレン-ビス {1-(2-*n*-プロピル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリドなど。

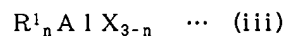
ル) } ジルコニウムジクロリドなど。

【0050】本発明では、上記のような化合物においてジルコニウムをチタニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステンに置き換えた遷移金属化合物を挙げることできる。

【0051】前記遷移金属化合物は、通常ラセミ体としてオレフィン重合用触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。本発明では、上記のような遷移金属化合物を組み合わせて用いることもできる。

【0052】本発明では、上記の遷移金属化合物 [I] を活性化させる化合物 [II] (以下成分 [II] とともいう) として、(II-1) 有機アルミニウム化合物、(II-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および (II-3) 前記遷移金属化合物 [I] と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物が用いられる。

【0053】本発明で用いられる有機アルミニウム化合物 (II-1) は、たとえば下記一般式 (iii) で示される。



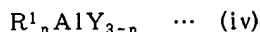
(式 (iii) 中、 $R^1$  は炭素数1~12の炭化水素基であり、Xはハロゲン原子または水素原子であり、nは1~3である。)

上記一般式 (iii) において、 $R^1$  は炭素数1~12の炭化水素基例えばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

【0054】このような有機アルミニウム化合物 (II-1) としては、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、イソブチルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドなどを挙げることができる。

【0055】また有機アルミニウム化合物 (II-1) とし

て、下記一般式(iv)で表される化合物を用いることもできる。



(式(iv)中、 $R^1$  は上記と同様であり、 $Y$ は $-OR^2$ 基、 $-OSiR^3_3$ 基、 $-OAlR^4_2$ 基、 $-NR^5_2$ 基、 $-SiR^6_3$ 基または $-N(R^7)AlR^8_2$ 基であり、 $n$ は1~2であり、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^8$ はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、 $R^5$ は水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 $R^6$  および  $R^7$  はメチル基、エチル基などである。)

具体的には、下記のような化合物が挙げられる。

(1)  $R^1_n Al(OR^2)_{3-n}$  で表される化合物、たとえばジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど、(2)  $R^1_n Al(OSiR^3_3)_{3-n}$  で表される化合物、たとえば  $Et_2 Al(OSiMe_3)_2$ 、 $(iso-Bu)_2 Al(OSiMe_3)_2$ 、 $(iso-Bu)_2 Al(OSiEt_3)_2$  など、(3)  $R^1_n Al(OAlR^4_2)_{3-n}$  で表される化合物、たとえば  $Et_2 AlOAlEt_2$ 、 $(iso-Bu)_2 AlOAl(iso-Bu)_2$  など、(4)  $R^1_n Al(NR^5_2)_{3-n}$  で表される化合物、たとえば  $Me_2 AlNEt_2$ 、 $Et_2 AlNHMe$ 、 $Me_2 AlNHMe$ 、 $Et_2 AlN(SiMe_3)_2$ 、 $(iso-Bu)_2 AlN(SiMe_3)_2$  など、(5)  $R^1_n Al(SiR^6_3)_{3-n}$  で表される化合物、たとえば、 $(iso-Bu)_2 AlSiMe_3$  など、(6)  $R^1_n Al(N(R^7)AlR^8_2)_{3-n}$  で表される化合物、たとえば、 $Et_2 AlN(Me)AlEt_2$ 、 $(iso-Bu)_2 AlN(Et)Al(iso-Bu)_2$  など。

【0056】これらのうちでは、一般式  $R^1_3 Al$ 、 $R^1_n Al(OR^2)_{3-n}$ 、 $R^1_n Al(OAlR^4_2)_{3-n}$  で表わされる化合物が好ましく、特に  $R$  がイソアルキル基であり、 $n=2$  である化合物が好ましい。

【0057】これらを組合わせて用いることもできる。本発明で用いられる(II-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のベンゼン可溶性のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-276807号公報で開示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0058】上記のようなアルミノキサンは、例えば下記のような方法によって製造することができる。

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、例えば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸

気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエン等の媒体中でトリアルキルアルミニウム等の有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシド等の有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0059】なおこのアルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解してもよい。

【0060】アルミノキサンを製造する際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、具体的には、上記に有機アルミニウム化合物(II-1)として示したものと同等のものが挙げられる。

【0061】これらのうち、トリアルキルアルミニウムおよびトリシクロアルキルアルミニウムが特に好ましい。有機アルミニウム化合物(II-2)は、組合せて用いることもできる。

【0062】アルミノキサンの製造の際に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化合物、臭素化合物などの炭化水素溶媒が挙げられる。その他、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素が好ましい。

【0063】また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解する  $Al$  成分が  $Al$  原子換算で10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であり、ベンゼンに対して不溶性あるいは難溶性である。

【0064】このような有機アルミニウムオキシ化合物のベンゼンに対する溶解性は、100ミリグラム原子の  $Al$  に相当する該有機アルミニウムオキシ化合物を100mlのベンゼンに懸濁した後、攪拌下60℃で6時間混合した後、ジャケット付G-5ガラス製フィルターを用い、60℃で熱時濾過を行ない、フィルター上に分離された固体部を60℃のベンゼン50mlを用いて4回洗浄した後の全濾液中に存在する  $Al$  原子の存在量( $x$ ミリモル)を測定することにより求められる( $x\%$ )。

【0065】本発明で用いられる前記遷移金属化合物[I]と反応してイオン対を形成する化合物(II-3)(以下成分(II-3)ともいう)としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公

報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、US-547718号公報などに記載されたルイス酸、イオン性化合物およびカルボラン化合物を挙げることができる。

【0066】ルイス酸としては、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、 $MgCl_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2-Al_2O_3$ などを挙げることができる。

【0067】イオン性化合物としては、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリn-ブチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどを挙げることができる。

【0068】カルボラン化合物としては、ドデカボラン、1-カルバウンデカボラン、ビスn-ブチルアンモニウム(1-カルベドデカ)ボレート、トリn-ブチルアンモニウム(7,8-ジカルバウンデカ)ボレート、トリn-ブチルアンモニウム(トリデカハイドライド-7-カルバウンデカ)ボレートなどを挙げることができる。

【0069】これらは、2種以上組合わせて用いることもできる。本発明では、遷移金属化合物【I】を活性化させる化合物【II】として、上記のような成分(II-1)、(II-2)または(II-3)を組合わせて用いることもできる。

【0070】本発明で用いられるオレフィン重合用触媒は、上記のような遷移金属化合物【I】および成分【I】を不活性化炭化水素溶媒中またはオレフィン溶媒中で混合することにより調製することができる。

【0071】オレフィン重合用触媒の調製に用いられる不活性化炭化水素溶媒としては、たとえばプロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、シクロオクタンなどの脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分あるいはこれらの混合物などを用いることができる。

【0072】これら各成分から触媒を調製するに際して、遷移金属化合物【I】は、約 $10^{-8}$ ~ $10^{-1}$ モル/リットル(重合容積)好ましくは $10^{-7}$ ~ $5 \times 10^{-2}$ モル/リットルの濃度で用いることが望ましい。

【0073】成分【II】として(II-1)および/または(II-2)が用いられる場合には、遷移金属化合物【I】の遷移金属に対する成分【II】中のアルミニウムの原子比(A1/遷移金属)で、通常10~10000好ましく

は20~5000の量で用いられる。この有機アルミニウム化合物(II-1)と有機アルミニウムオキシ化合物(II-2)とが併用されるときには、(II-1)中のアルミニウム原子(A1-1)と(II-2)中のアルミニウム原子(A1-2)の原子比(A1-1/A1-2)が0.02~3さらには0.05~1.5となる量で用いられることが望ましい。

【0074】また成分【II】として(II-3)が用いられる場合には、遷移金属化合物【I】と成分(II-3)とのモル比([I]/(II-3))は、通常0.01~10好ましくは0.1~5の量で用いられる。

【0075】上記各触媒成分は、重合器中で混合してもよいし、予め混合したものを重合器に添加してもよい。予めこれら成分を混合する際には、通常-50~150℃好ましくは-20~120℃の温度で、1分~50時間好ましくは5分~25時間接触させることができる。また、混合接触時には混合温度を変化させてもよい。

【0076】本発明で用いられるオレフィン重合用触媒は、上記成分【I】および【II】の少なくともいずれかが顆粒状ないしは微粒子状固体(担体)に担持された固体状オレフィン重合用触媒であってもよい。

【0077】この担体は、無機担体であっても有機担体であってもよい。無機担体としては、たとえば $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ などの多孔質酸化物が好ましく用いられる。また有機担体としては、たとえばエチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数2~14の $\alpha$ -オレフィンを主成分として生成される

(共)重合体あるいはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される重合体あるいは共重合体などを用いることができる。

【0078】また本発明で用いられるオレフィン重合触媒は、上記の各触媒成分にオレフィンを予備重合させて予備重合触媒を形成してから用いることもできる。予備重合に用いられるオレフィンとしては、プロピレン、エチレン、1-ブテンなどのオレフィンが用いられるが、これらと他のオレフィンとを組合わせて用いることもできる。

【0079】なお本発明では、オレフィン重合用触媒を形成するに際して、上記のような各成分以外にもオレフィン重合に有用な他の成分、たとえば触媒成分としての水などを用いることができる。

【0080】本発明のプロピレン系エラストマーは、上記のようなオレフィン重合用触媒の存在下にプロピレンと1-ブテンとエチレンとを、最終的に前記の組成比になるように共重合させることによって製造することができる。

【0081】重合は懸濁重合、溶液重合などの液相重合法あるいは気相重合法いずれにおいても実施できる。液相重合法では上述した触媒調製の際に用いた不活性化炭化水素溶媒と同じものを用いることができ、プロピレンを溶媒として用いることもできる。

【0082】重合を懸濁重合法により実施する際には、 $-50\sim 100^{\circ}\text{C}$ 好ましくは $0\sim 90^{\circ}\text{C}$ の温度で、また溶液重合法により実施する際には、 $0\sim 250^{\circ}\text{C}$ 好ましくは $20\sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度で行なうことが望ましい。重合を気相重合法により実施する際には、 $0\sim 120^{\circ}\text{C}$ 好ましくは $20\sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度で、常圧 $\sim 100\text{kg}/\text{cm}^2$ 好ましくは常圧 $\sim 50\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力下で行なうことが望ましい。

【0083】重合は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。得られるプロピレン系エラストマーの分子量は、重合系に水素を存在させるか、あるいは重合温度、重合圧力を変化させることによって調節することができる。

#### 【0084】ポリプロピレン組成物

本発明に係るポリプロピレン組成物は、上記のような(A)ポリプロピレンを、 $40\sim 95$ 重量%好ましくは $50\sim 90$ 重量%さらに好ましくは $50\sim 85$ 重量%の量で、(B)プロピレン系エラストマーを、 $5\sim 60$ 重量%好ましくは $5\sim 40$ 重量%さらに好ましくは $5\sim 30$ 重量%の量で含有している。

【0085】ポリプロピレン組成物は、一般的に樹脂組成物の調製方法として知られている方法によって製造され、たとえばポリプロピレンとプロピレン系エラストマーとを溶融混練することによって製造される。

【0086】本発明に係るポリプロピレン組成物は、MFRが $1\sim 100\text{g}/10\text{分}$ 好ましくは $1\sim 50\text{g}/10\text{分}$ であることが望ましい。また本発明に係るポリプロピレン組成物は、融点が $100\sim 167^{\circ}\text{C}$ 好ましくは $120\sim 167^{\circ}\text{C}$ であることが望ましい。

【0087】本発明に係るポリプロピレン組成物は、ポリプロピレンとプロピレン系エラストマーとともに、本発明の目的を損なわない範囲で他の添加剤、ポリマーなどを含有していてもよい。

【0088】本発明で好適に併用されるポリマーとしては、エチレン系ポリマー、とくにエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、非晶性のエチレン- $\alpha$ -オレフィン-ジオレフィンターポリマーなどがある。

【0089】エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体として

は、結晶化度 $30\%$ 以下の半結晶性ないし非晶性のポリマーが望ましい。これらのエチレン系ポリマーは(A)ポリプロピレンおよび(B)プロピレン系エラストマーの合計 $100$ 重量部に対して通常 $5$ ないし $30$ 重量部の量で用いることができる。

#### 【0090】

【発明の効果】本発明に係るポリプロピレン組成物は、柔軟性に優れるとともに透明性にも優れている。このようなポリプロピレン組成物は、射出成形押出成形、ブロー成形などに利用され、フィルム、シートなどに好適に使用することができる。

#### 【0091】

【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。以下の実施例では、下記のように製造されたプロピレン系エラストマーを用いた。

#### 【0092】

【製造例1】十分に窒素置換した $2$ リットルのオートクレーブに、ヘキサンを $950\text{ml}$ 、1-ブテンを $50\text{g}$ 仕込み、トリイソブチルアルミニウムを $1$ ミリモル加え、 $70^{\circ}\text{C}$ に昇温した後、プロピレンとエチレンとを供給して全圧 $7\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ にし、メチルアルミノキサン $0.30$ ミリモル、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-n-プロピル-4-(9-フェナントリル)インデニル)}ジルコニウムジクロリドをZr原子に換算して $0.001$ ミリモル加え、プロピレンとエチレンとをモル比が $95:5$ となるように連続的に供給して全圧を $7\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ に保ちながら $30$ 分間重合を行った。重合後、脱気して大量のメタノール中でポリマーを回収し、 $110^{\circ}\text{C}$ で $12$ 時間減圧乾燥した。

【0093】得られたポリマー(プロピレン・1-ブテン・エチレン共重合体)は $28.0\text{g}$ であり、重合活性は $56\text{kg}\cdot\text{ポリマー}/\text{ミリモルZr}\cdot\text{hr}$ であった。このポリマーは、1-ブテンから導かれる単位を $15.3$ モル%、エチレンから導かれる単位を $15.1$ モル%含有していた。極限粘度 $[\eta]$ は、 $2.4\text{dl}/\text{g}$ であった。得られたポリマーについて測定した物性を表1に示す。

【表1】

表 1

	組 成		極限粘度 [ $\eta$ ] ( $\text{dl}/\text{g}$ )	分子量分布 ( $M_w/M_n$ )	結晶化度 (%)	融 点 ( $^{\circ}\text{C}$ )	MFR ( $\text{g}/10\text{分}$ )	ヤング率 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	I Z ( $23^{\circ}\text{C}$ ) ( $\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$ )
	1-ブテン単位 (モル%)	エチレン単位 (モル%)							
製造例1	15.3	15.1	2.4	2.1	33	72	3.2	630	NB*

NB ... 破壊されず

【0094】なおポリマーのヤング率は、 $200\text{mm}\times 2$

$00\text{mm}$ (厚さ $1\text{mm}$ )のスペーサを用いて、 $200^{\circ}\text{C}$ でホ

ットプレスした直後、20℃の冷却プレスで100kg/cm<sup>2</sup>の荷重下に5分間冷却した後1週間経たエラストマーのシート(200mm×200mm×厚さ1mm)から、ASTM D638 TYPE IVのダンベルを打ち抜き、インストロン社の万能試験機を用い、チャック間が64mmで引張速度50mm/minで引取り、得られる荷重-伸び曲線に、さらに接線方向の補助線を利用して、求められる初期弾性率(kgf/cm<sup>2</sup>)をヤング率として求めた。

$$E = (F_1 / A) \times (L_0 / L_1)$$

E…初期弾性率(ヤング率)

F<sub>1</sub>…補助線の任意の点における荷重(kgf)

L<sub>1</sub>…補助線上のF<sub>1</sub>に対する伸び(m)

L<sub>0</sub>…チャック間距離(cm)

A…試験片の許の最小断面積(m<sup>2</sup>)

アイゾッド衝撃強度(IZ)は、ASTM D256に準拠して測定した。

【0095】

【実施例1】製造例1で得られたプロピレン・1-ブテン・エチレン共重合体20重量部と、高結晶性プロピレン・エチレンランダム共重合体(MFR(L):6.5g/10min、エチレン含有量:4.7mol%、以下PP-2と記す)80重量部(上記プロピレン・1-ブテン・エチレン共重合体との合計で100重量部)とをヘンシェルミキサーで混合後、この混合組成物よりキャストフィルム成形機で幅250mm、厚さ50μmの試験フィルムを成形した。なお成形時の樹脂温度は230℃、チルロ

ール温度は20℃、スクリー回転数は80rpmで行なった。

【0096】上記の試験フィルムについて、0℃の衝撃強度、ヘイズ、ヒートシール強度(HST)を下記の方法で測定した。結果を表2に示す。

(1) 衝撃強度(kg・cm/cm): ASTM D3420

(2) ヘイズ(%): ASTM D1003

(3) ヒートシール強度(HST)(g/15mm幅):

ヒートシール圧力; 2kg/cm<sup>2</sup>

ヒートシール時間; 1sec

引張速度 ; 300mm/min

【0097】

【表2】

表 2

			実施例 1
成形方法			キャスト成形
組成	PP (重量%)		80
	PBER (重量%)		20
フィルム	衝撃強度 (kg・cm/cm)		3400
	ヘイズ		0.2
	HST (g/15mm幅) (at 120℃)		160
	(at 140℃)		1680